

УЕДИНЕННЫЕ БЕГУЩИЕ ВОЛНЫ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

В. Н. Снытников

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Для однотемпературных моделей нестационарных процессов в диссипативной среде с химическими реакциями аррениусовского типа указан корректный метод построения автоволновых решений, основанный на расширении температурного диапазона до 0 К и на использовании подхода Колмогорова — Петровского — Пискунова. Из полученного ограниченного спектра автоволновых решений отбираются не противоречащие теореме Нернста. Для квазигомогенной модели фильтрации газа в диссипативной гетерогенной среде с одной необратимой химической реакцией такое автоволновое решение единственное. Найден безразмерный параметр, критическое значение которого для выбранного числа Зельдовича определяет условие существования этого автомодельного решения. Получен критерий диапазона начальных температур, в котором химические превращения в реакциях пренебрежимо малы для автоволновых процессов.

Фильтрация газовой смеси в пористой среде с химическими превращениями компонентов может сопровождаться перемещением зоны реакции. Подобные движения реакционных зон встречаются в разнообразных физико-химических и биологических условиях и известны под названиями автосолитоны, уединенные бегущие волны, автоволны, пространственно-временные диссипативные структуры [1]. В химической физике автоволновые процессы в гетерогенных средах исследовались, в частности, для задач адсорбции [2], фильтрационного горения [3] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганических соединений [4]. Интерес к изучению режимов уединенных бегущих волн [5] поддерживается возможностью их использования в химических технологиях. По принципу перемещения зоны реакции по слою неподвижного катализатора работают химические реакторы, в которых реализуются нестационарные или периодические режимы с получением тепла или химических продуктов [6].

В гетерогенных средах с химическими реакциями указанные процессы описываются нестационарными системами уравнений математической физики в частных производных. При этом для изучения сложных нелинейных явлений используется аппарат автомодельных решений, доказавший свою эффективность в значительном числе приложений [7–10]. Основной подход к нахождению автомодельного решения анализируемой нелинейной системы уравнений

заключается в переходе к волновой переменной и обыкновенным дифференциальным уравнениям, в определении особых точек и поиске в неограниченной пространственно-временной области решения, соединяющего эти точки между собой. Этим же методом изучалось и движение реакционной зоны по твердой, каталитически активной фазе с фильтрацией газа, рассчитывался разогрев и определялась скорость движения уединенных волн [11] с использованием нулевого значения абсолютной температуры для квазигомогенной модели среды [12, 13]. Для обратимых химических реакций обнаружено существование так называемых быстрых волн [14]. Однако в этих исследованиях остались неясные моменты по существованию, единственности, устойчивости волновых решений и ряд других вопросов, обсуждение которых ведется начиная с работ Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого (ЗФ) [15] в теории гомогенного горения газов и А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова (КПП) [16]. Так, в теории КПП имеется непрерывное ограниченное множество решений для скорости фронта, в котором устойчиво только граничное значение спектра скоростей. Квадрат этого значения определяется как производная от скорости реакции в исходном состоянии. В теории ЗФ точного автомодельного решения нет, но имеются приближенное единственное решение и «ироническое отношение к лишним, формально найденным решениям» [9, с. 232]. Для указанного единственного ре-

шения квадрат волновой скорости определяется как интеграл от скорости реакции по всему диапазону изменения температуры. Однако в [17] Я. Б. Зельдович с соавторами установили в численных расчетах, что «область применимости теории [16] шире, чем это можно предположить». Состояние проблемы на конец 80-х годов с точки зрения различных приложений рассмотрено в [18, 19].

Цель данной статьи заключается в изучении вопроса о существовании автоволн для фильтрации газа в пористом каталитически активном каркасе с одной необратимой реакцией при использовании квазигомогенной модели для исследования нестационарных процессов в гетерогенной среде.

Квазигомогенная модель пористой среды с фильтрацией газа описывает изменение концентрации N реагента с его низким содержанием в газовой фазе вместе с изменением температуры среды T в предположении интенсивного теплообмена между газом и твердой фазой [11–13]. Для заданной пористости ε исходная система нестационарных уравнений записывается в виде

$$\varepsilon \frac{\partial N}{\partial t} + \varepsilon v \frac{\partial N}{\partial x} = -R(T, N),$$

$$R(T, N) = Nk \exp\left(-\frac{E}{T}\right), \quad (1)$$

$$c_s \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon c_g \rho_g v \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q R(T, N),$$

где ρ_s , c_s и λ — плотность, теплоемкость и теплопроводность твердой фазы; v — скорость фильтрации; ρ_g и c_g — плотность и теплоемкость газа; Q — тепловой эффект реакции, скорость которой $R(T, N)$. Температура и энергия активации записаны для простоты в энергетических единицах. Из этой системы уравнений следует закон сохранения энергии в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon Q N + c_s \rho_s (1 - \varepsilon) T] + \frac{\partial}{\partial x} [\varepsilon v (c_g \rho_g T + Q N) - \lambda \frac{\partial T}{\partial x}] = 0, \quad (1a)$$

$$q = \varepsilon Q N + c_s \rho_s (1 - \varepsilon) T.$$

Ищем гладкие ограниченные решения волнового вида $f(\xi)$, $\xi = x - \omega t$ для входных граничных условий невозмущенного типа:

$$\xi \rightarrow -\infty; \quad T \rightarrow T_0, \quad N \rightarrow N_0.$$

На правой границе поставим слабое условие на поток тепла:

$$\xi \rightarrow +\infty, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad N \rightarrow 0.$$

Из этого условия и закона сохранения энергии следует стремление температуры к некоторой константе T_n , т. е. $T \rightarrow T_n$ при $\xi \rightarrow +\infty$. Для концентрации N записано естественное требование полного исчерпания реагирующего вещества. При этом из закона сохранения энергии следует взаимно однозначное соответствие между значением температуры T_n и скоростью волны:

$$\omega = \frac{1 - \beta}{\gamma - \beta} v \approx (1 - \beta) \gamma^{-1} v,$$

$$\beta = \frac{Q N_0}{\rho_g c_g T_n}, \quad \gamma = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_s c_s}{\varepsilon \rho_g c_g} \gg 1.$$

При гомогенном горении такой связи нет, что отличает изучаемые гетерогенные среды от горения газа, естественно, при условии существования волны в этой квазигомогенной модели.

Вопрос о существовании волны получает свою предварительную оценку в предельных случаях, следующих из выписанной системы уравнений. Так, если в рассматриваемых уравнениях отбросить функции источника и теплопроводность, они будут гиперболического типа, для которого существуют разрывные волновые решения, удовлетворяющие поставленным граничным условиям. В другом варианте, при отбрасывании только источников членов, система расщепляется на гиперболическое уравнение для концентрации и параболическое для температуры. Для первого имеется волновое разрывное решение, для второго — нет. Наконец, рассмотрим самый интересный предельный случай, когда теплопроводностью можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом в волне. Это можно сделать для больших скоростей фильтрации газа:

$$v \gg \left(\frac{\lambda k}{\rho_s c_s}\right)^{1/2}.$$

Выбрав масштабы скорости v , длины L и времени $t_0 = L = \varepsilon m(\gamma - 1)/k(\gamma - \beta)$, $t_0 = L/v$ и введя степень превращения $Y = 1 - N/N_0$, получаем уравнение для безразмерной температуры θ :

$$\frac{d\theta}{d\xi} = (1 - \theta) \exp\left(-\frac{Z}{\theta}\right); \quad \xi \rightarrow -\infty; \quad \theta \rightarrow \theta_0;$$

$$\xi \rightarrow +\infty; \quad \theta \rightarrow 1;$$

где $\theta = T/T_n$ и $\theta_0 = T_0/T_n$. Его решение выражается через интегральную показательную

функцию $Ei(x)$ с зависимостью автоволнового решения при $\theta_0 = 0$ от одного безразмерного параметра — $Z = E/T_n$. Таким образом, в предельном случае среды без теплопроводности волновое решение задачи существует, скорость волны непрерывно зависит от амплитуды температуры T_n при ее произвольном значении. Другими словами, для больших скоростей потока существует непрерывный спектр значений скоростей, с которыми могут распространяться волны. Скорость волн полностью определяется значением температуры на стороне с завершённой химической реакцией. Скорость волны устанавливается такой, чтобы согласовать тепловыделение реакции со значением T_n . Существование подобного решения согласуется с результатами работы [7] о фронте волны для одномерного уравнения Бюргера. При низких скоростях потока газа влияние теплопроводности, в первую очередь, сводится к возможности прогрева входящего в реакционную зону газа. Можно представить ситуацию со столь сильным прогревом, что равновесие между выносом тепла реакции и прогревом не успевает установиться. Поэтому высокий уровень нагрева среды может привести к отсутствию автомодельности теплового фронта.

Исследуем решение полной краевой задачи, получаемой из уравнений (1) и записанной в переменных Y, θ при исключении волновой переменной ξ :

$$\frac{dY}{d\theta} = S_v \frac{1-Y}{\theta-Y} \exp\left(-\frac{Z}{\theta}\right) = F(\theta, Y); \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \theta \rightarrow \theta_0, & \quad Y \rightarrow 0; \\ \theta \rightarrow 1, & \quad Y \rightarrow 1. \end{aligned}$$

Собственное значение T_n выбранной нормировкой и использованием связи со скоростью ω введено в безразмерные константы Z и S_v , где

$$S_v = \frac{\lambda k}{(\varepsilon v)^2} \frac{T_n}{Q N_0} \left(\frac{\gamma - \beta}{\gamma - 1}\right)^2,$$

$$Z = \frac{E}{T_n}, \quad \left(\frac{1 - \beta/\gamma}{1 - 1/\gamma}\right)^2 \approx 1.$$

Решение зависит от модифицированного числа Зельдовича Z и числа S_v , имеющего достаточно общий смысл для гетерогенных сред с химическими реакциями; S_v — это соотношение между потоком тепла $\lambda T_n k / \varepsilon v$, переносимого за счет теплопроводности на масштабе v/k химической реакции, и потоком энергии $\varepsilon v Q N_0$, связанной с химической реакцией (как экзо-, так и

эндотермической) с поправочным коэффициентом порядка единицы, зависящим от теплофизических свойств двухфазной среды. Для большинства изучаемых условий $Z \approx 5 \div 15$. Диапазон изменения числа S_v значительно шире за счет легко варьируемых значений N_0 и v .

Уравнение (2) при $\theta_0 > 0$ имеет лишь одну особую точку $\theta = 1, Y = 1$. Поэтому для заданного θ_0 и выбранного значения S_v можно определить такое Z , чтобы решение $Y = Y(\theta)$ пришло из точки $\theta = \theta_0 < 1, Y = 0$ в особую точку $\theta = 1, Y = 1$. Или же по значениям θ_0 и Z можно найти такое значение S_v , чтобы решение пришло в ту же особую точку. Введение разрывной функции скорости реакции с нулевыми значениями при $0 \leq \theta \leq \theta_0$ по методу ЗФ приводит к решению во всей области $0 \leq \theta \leq 1, 0 \leq Y \leq 1$:

$$\begin{aligned} Y &= \text{const} = 0, & \theta &\leq \theta_0; \\ Y &= Y(\theta), & \theta_0 &\leq \theta \leq 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Фактически именно это решение построено в работах [6, 11]. Однако, поскольку точка $\theta = \theta_0, Y = 0$ не является особой, полученное решение не является автомодельным. Это положение совпадает с ситуацией в теории гомогенного горения [9, 10]. Отсюда возникает ряд вопросов. Насколько решение (3) близко к автомодельному для данной системы уравнений? При каком условии физико-химические процессы в среде позволяют принять скорость реакции нулевой при температурах ниже θ_0 , чтобы воспользоваться методом ЗФ? К сожалению, в данной задаче в соотношении между абсолютными скоростями реакции при входной температуре и температуре полного превращения вещества, что было взято за критерий в [9, 10, 15], входят произвольная начальная и неизвестная конечная температуры. Кроме того, это сравнение скоростей реакции никак не связано со свойствами самого решения. Встречающиеся утверждения об исчезающе малых абсолютных значениях скоростей реакций вследствие малости экспоненты при низких температурах [11] несостоятельны с точки зрения исследований по квантовохимическому пределу скорости химических реакций [20]. В последних было показано, что начиная с некоторого значения температуры, своего для каждой реакции, скорость ряда изученных реакций постоянна и не зависит от температуры. В этой области скорость реакции определяется квантовохимическим туннельным эффектом. К примеру, скорость реакции отрыва ато-

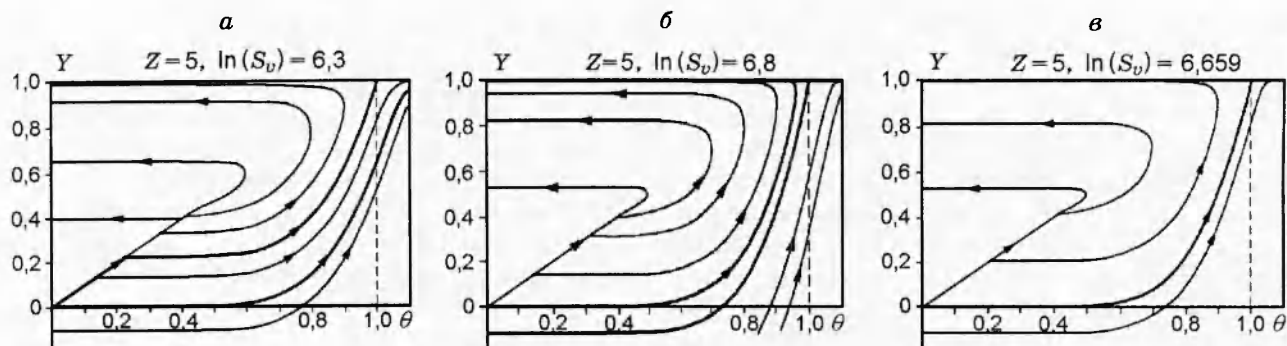


Рис. 1. Фазовая плоскость уравнения (2)

ма водорода метильным радикалом от молекул этанола при $T \leq 50$ К на шесть и более порядков выше рассчитанной по аррениусовской зависимости. Поэтому подойдем к поиску аккуратных с математической точки зрения автомодельных решений системы уравнений (1), не только идеализируя рассмотрение в неограниченной пространственно-временной области, но и расширяя температурный диапазон до $T = 0$ К без дополнительного зануления скорости реакции по методу ЗФ. В уравнении (2) появляется еще одна особая точка $Y = 0$, $\theta = 0$, необходимая для автомодельных решений. Данная идея ранее в теории горения [9, 10] не исследовалась.

Точка $\theta = 0$, $Y = 0$ является сложной особой точкой типа узел с вырождением и собственными векторами $Y = \theta$ и $Y = 0$. Особая точка $Y = 1$, $\theta = 1$ — седло с направлениями сепаратрис

$$Y = 1, \quad Y = \theta + S_v(\theta - 1) \exp(-Z). \quad (4)$$

Фазовые плоскости (Y, θ) для $Z = 5$ и значений $\ln(S_v) = 6,3$; $6,8$; $6,659$ приведены на рис. 1. Кривые получены численным интегрированием уравнения (2) с использованием явного метода Рунге — Кутты восьмого порядка с автоматическим управлением длиной шага. Расчеты проводили при двойной точности с допустимой погрешностью 10^{-7} с выходом в нефизическую область $Y < 0$. Как следует из рис. 1, а, сепаратриса особой точки $(1, 1)$ приходит в точку $(0, 0)$. Для такого особого решения задачи (2) наибольшее изменение концентрации происходит при $\theta = 0,6 \div 1,0$. При $\theta = 0,6 \div 0,25$ степень превращения Y практически не меняется. Вблизи точки $(0, 0)$ Y достигает нулевого значения по зависимости

$$Y = \theta - S_v \exp(-Z/\theta). \quad (5)$$

Другие траектории справа от сепаратрисы достигают нулевого значения степени превращения с конечной производной из нефизической области $Y < 0$ и уходят далее, приближаясь к $Y = 1$ при бесконечном увеличении температуры. Одна из этих траекторий, так называемая нулевая, выходит из точки $(0, 0)$ по $Y = 0$.

При увеличении числа S_v область почти постоянной степени превращения сдвигается непрерывно вниз, при уменьшении — вверх. Отсюда ясно, что существует целая область изменения параметров Z и S_v , где имеется однопараметрическое семейство автоволновых траекторий типа показанной на рис. 1, а. Все они проходят по направлению $Y = \theta$ в точку $(0, 0)$. Это множество ограничено сверху: для каждого Z есть предельное значение параметра S_v , при котором сепаратриса, входящая в особую точку $(1, 1)$, выходит из начала координат $(0, 0)$, но по направлению $Y = 0$.

На фазовой плоскости, приведенной на рис. 1, б, сепаратриса точки $(1, 1)$ приходит из области отрицательных Y с пересечением оси $Y = 0$ в точке $\theta = 0,73$. Автомодельного решения задачи (1) при $S_v = 6,8$ и $Z = 5$ нет. Этот вариант соответствует упомянутому выше решению (3) с дополнением $Y = 0$ при $\theta \leq 0,73$.

На фазовой плоскости, представленной на рис. 1, в, сепаратриса точки $(0, 0)$ выходит по нулевому собственному вектору $Y = 0$ и достигает особой точки $(1, 1)$. Данная сепаратриса $Y = \varphi(\theta)$ представляет собой границу спектра решений краевой задачи (2). Функции $\varphi(\theta)$ для нескольких пар значений S_v и Z приведены на рис. 2, а сами значения — в таблице. Как следует из рис. 2 увеличение значения Z при расчете энергии активации сдвигает область быстрого

Вариант	Z	$\ln(S_v) (\alpha = 1)$	$\ln(S_v) = \ln(Z \exp Z) (\alpha = 1)$	$\ln(S_v) (\alpha = 2)$	$\ln(S_v) (\alpha = 1/2)$
1	1	1,122	1	1,556	0,888
2	2	2,782	2,693	3,413	2,484
3	5	6,659	6,609	7,582	6,32
4	10	12,33	12,30	13,47	11,95
5	20	23,01	23,00	24,38	22,56
6	50	53,92	53,91	55,67	52,40

изменения степени превращения в сторону более высоких температур. При таких температурах функцию $\varphi(\theta)$ можно представить в виде разложения (4) около точки (1, 1). Около точки (0, 0) приближенный вид функции $\varphi(\theta)$ следует из (2):

$$\varphi(\theta) \approx S_v \int_0^{\theta} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{Z}{\theta}\right) d\theta.$$

Здесь S_v и Z связаны друг с другом. Переход сепаратрисы от вида, представленного на рис. 1,а, к виду рис. 1,в определяет связь $S_v = f(Z)$ для границы спектра автомодельных решений $Y = \varphi(\theta)$. Взаимно однозначная функция $S_v = f(Z)$ (см. таблицу) построена путем численного интегрирования задачи (2) с поиском $Y = \varphi(\theta)$. Множество точек с $S_v, Z > 0$ на плоскости (S_v, Z) под функцией $S_v = f(Z)$ соответствует автомодельным решениям. Данная ситуация совпадает с существованием непрерывного спектра решений задачи КПП, однако вырожденность нулевой особой точки не позволяет рассчитать скорость волны по производной функции $F'(\theta, Y)$ в точке бифуркации. С другой стороны, методом узкой реакционной зоны ЗФ несложно получить приближенную за-

висимость $S_v = f(Z)$:

$$S_v = Z \exp Z, \quad (6)$$

несколько рассчитанных значений которой приведены в таблице.

Как следует из сравнения, расчетная зависимость $S_v = f(Z)$ и аналитическая оценка (6) при $Z \geq 5$ совпадают с точностью, лучшей 1%, при $Z \geq 2$ — лучше 3%, а в диапазоне $Z \geq 1$ различие составляет $\leq 12\%$. С указанной точностью эту оценку можно использовать для расчетов технологических параметров процессов с реакциями первого порядка. В таблице приведены расчетные значения $S_v = f(Z, \alpha)$ для скоростей реакций $R(T, N) = N^\alpha k \exp(-E/T)$ с другими порядками реакции: $\alpha = 1/2$ и 2. Фазовые плоскости при этих значениях α качественных изменений по сравнению с рис. 1 не претерпевают.

Анализ зависимостей $\varphi(\theta)$ (см. рис. 2) показывает, что химическая реакция в волне для $Z \geq 5$ протекает практически лишь при температурах $\theta \geq 0,46$. К примеру, в существующем автомодельном решении с $Z = 5$ и $\ln(S_v) = 6,659$ при $T_n = 800$ К превращением вещества можно пренебречь с точностью (по Y) до 0,1% вплоть до $T = 370$ К. Отсюда очевиден критерий низкой скорости реакции и низкой температуры θ_0 для уединенных волн. Степень превращения реагента должна быть не более заданного значения δ :

$$Y(\theta_0) = S_v \int_0^{\theta_0} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{Z}{\theta}\right) d\theta \leq \delta, \quad S_v = f(Z).$$

Значению $\delta = 10^{-3}$ удовлетворяют температуры до $\theta_0 = 0,59 T_n$ при $Z = 10$. С уменьшением Z диапазон начальных температур без реакции сужается.

Максимально возможная амплитуда температуры T_n уединенной бегущей волны и ее скорость ω однозначно определяются по известным значениям констант реакций k и Z и другим параметрам из зависимостей $S_v = f(Z)$,

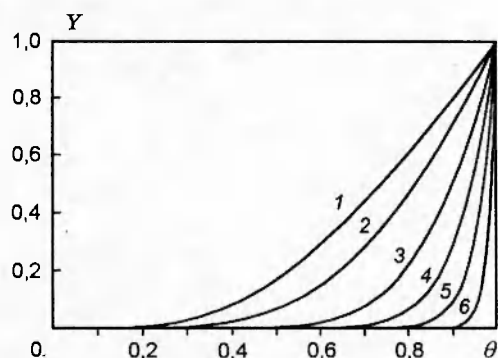


Рис. 2. Автомодельная зависимость степени превращения от температуры для граничных значений параметров Z и S_v , приведенных в таблице

найденных графическим или численным методом, либо из приближенного трансцендентного уравнения (6). При постоянной энергии активации и $\ln(S_v) > 1$ зависимость максимально возможной амплитуды автосолитона T_n от входящих в S_v параметров более слабая, чем логарифмическая зависимость. Температура T_n чувствительна только к изменению энергии активации. Отсюда следует, что соотношение (6) дает правильный «скейлинг» для зависимости этого важного технологического параметра в реакциях другого порядка. В частности, T_n должна слабо зависеть от входной концентрации в реакциях второго порядка ($\alpha = 2$). Кроме того, выражение (6) показывает, при каких изменениях параметров максимальная температура в тепловом фронте остается неизменной.

Отметим еще одно свойство полученных автомодельных решений. Используя термодинамический вид закона сохранения энергии, рассчитаем изменение энтропии Δs образования продукта реакции для любой уединенной волны из полученного спектра решений при изменении температуры от начальной $T = 0$ К до конечной T_n . С учетом вида значения удельной энергии q для системы уравнений (1а) получаем:

$$\Delta s = \int_0^{T_n} \frac{\dot{a}q}{T} = \varepsilon Q \int_0^{T_n} \frac{d\bar{N}}{T} + \rho_s(1 - \varepsilon) \int_0^{T_n} \frac{c_s(T)}{T} dT.$$

Таким образом, изменение удельной энтропии определяется двумя слагаемыми. Первое связано с изменением химического состава газа, которое происходит вблизи верхнего предела T_n . Во втором слагаемом в температурном диапазоне протекания заметных химических превращений в волне теплоемкость твердой фазы практически постоянна. Изменение теплоемкости среды с температурой важно лишь для второго интеграла вблизи нижнего предела интегрирования, где она меняется как T^3 . В результате интеграл имеет конечное значение для всех рассматриваемых автомодельных решений. Разнесенность в температурной области и в средах изучаемых тепловых и химических процессов позволяет пренебречь изменением теплоемкости твердого каркаса при нахождении автоволновых решений. Использование же более точной зависимости $c_s(T)$, в частности формулы Дебая, превышает точность рассматриваемой модели (1).

Первый из интегралов перепишем в виде

$$\Delta s' = \frac{\varepsilon Q N_0}{T_n} \int_0^1 \frac{Y'(\theta)}{\theta} d\theta.$$

Этот интеграл и изменение энтропии в целом принимают минимальные и конечные значения на границе спектра автоволновых решений $Y = \varphi(\theta)$. В то же время, для остальных автомодельных решений этот интеграл в нуле логарифмически расходится, что видно при подстановке (5) для $Y(\theta)$. Это противоречит третьему закону термодинамики с его требованием стремления энтропии к нулю при $T \rightarrow 0$ К. Поэтому автомодельные решения с $Y \sim \theta$ при низких температурах нужно отбросить. Дополнительные решения — следствие привлечения нефизической зависимости скорости реакции при криогенных температурах. Необходимому условию (теореме Нернста) удовлетворяет единственное решение, что совпадает с подходом ЗФ. Отсюда можно ожидать, что для гетерогенной среды единственное автоволновое решение $Y = \varphi(\theta)$ с $S_v = f(Z)$ устойчиво относительно мелкомасштабных возмущений своих параметров, и именно оно представляет собой асимптотическое решение для нестационарных задач системы (1). Последнее дает возможность использовать уединенные бегущие волны для получения оценок наблюдаемых значений кинетических параметров k и E химических реакций в реальных условиях по измерениям скорости фронта, как и в случае гомогенного горения [9, 10]. С этой точки зрения необходимо определять скорость движения фронта в слое катализатора для нескольких значений скорости фильтрации газа и/или входной концентрации реагента.

Существование единственного, физически обоснованного автомодельного решения является результатом равенства химической энергии, подводимой в реакционную зону, отводимому теплу. Баланс характеризуется критическим значением безразмерного числа S_v для определенной энергии активации, задаваемой числом Зельдовича Z . При снижении отвода энергии, что уменьшает значение S_v по сравнению с критическим, температура в среде повышается сверх своего адиабатического значения, что видно (см. рис. 1,а) по уходу нулевой траектории температуры на бесконечность. Такие условия позволяют достичь высоких температур в среде даже при низких концентрациях реагента и малых тепловых эффектах реакции. Границы роста температуры —

вопрос решения нестационарной системы уравнений (1) и неучтенных в данных уравнениях физико-химических процессов. Увеличение отвода энергии, характеризуемое увеличением S_v , по сравнению с критическим значением, ведет, судя по поведению нулевой траектории рис. 1, б, к неполному химическому превращению реагента в каталитически активной среде даже для простой необратимой реакции первого порядка. Степень превращения реагента при сверхкритических числах S_v также определяется путем решения нестационарной задачи (1).

Таким образом, в данной работе указан физически и математически корректный метод поиска автоволновых решений для сложных физико-химических процессов с реакциями, зависимость скорости которых от температуры включает термодинамический фактор $\exp(-E/T)$. Этот метод заключается в расширении рассматриваемой температурной области до $T = 0$ К, изучении всех особых точек с нахождением связывающих их траекторий. В случае ограниченного непрерывного спектра для автомодельных решений необходимо отобрать среди них те, которые удовлетворяют теореме Нернста. Низкотемпературная область несущественна для физико-химических характеристик уединенных волн, но с математической точки зрения ее присутствие обеспечивает существование волны в точном соответствии с теорией КПП. Для диссипативной гетерогенной среды с фильтрацией газа и химической реакцией в приближении квазигомогенной модели, рассмотренной в данной работе, такое волновое решение оказалось единственным в соответствии с теорией ЗФ. Для данной среды найден безразмерный параметр S_v , значение которого вместе с числом Зельдовича определяет динамику изучаемого процесса. Методом ЗФ определена зависимость критического значения числа S_v от Z , при которых существует автоволновое решение. Получена оценка точности этого аналитического соотношения. Найден критерий, позволяющий определить диапазон слабого влияния начальных температур среды на автоволновый процесс.

В заключении автор приносит искреннюю благодарность Н. А. Чумаковой за полезное обсуждение ряда вопросов по теме данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. Автоволновые процессы. М.: Наука, 1987.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
3. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–52.
4. Алдушин А. П., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
5. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151, вып. 4. С. 553–594.
6. Матрос Ю. Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1987.
7. Баренблатт Г. И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика. Теория и приложения к геофизической гидродинамике. Л.: Гидрометеиздат, 1982.
8. Маслов В. П., Данилов В. Г., Волосов К. А. Математическое моделирование процессов теплопереноса. М.: Наука, 1987.
9. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
11. Киселев О. В., Матрос Ю. Ш., Чумакова Н. А. Явление распространения теплового фронта в слое катализатора // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 145–202.
12. Snytnikov V. N., Chumakova N. A., Vernikovskaya N. V. Autosolitons structure in heterogeneous media // Unsteady Combustion. NATO ASI on «Unsteady Combustion», Sept. 6–17, 1993. Praia da Granja, Portugal, 1993. Pt II. P. 7–9.
13. Берниковская Н. В., Снытников В. Н., Чумакова Н. А. Метод коррекции потоков в

- схемах расщепления для расчетов автосолитонов в диссипативной гетерогенной среде с химическими реакциями // Вычислительные технологии. 1993. Т. 2, № 4. С. 169-176.
14. **Киселев О. В., Матрос Ю. Ш.** Распространение быстрых тепловых волн по слою катализатора // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 3. С. 667.
 15. **Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.** Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12, вып. 1. С. 100-105.
 16. **Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.** Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. Сек. А. 1937. Т. 1, вып. 6. С. 1-26.
 17. **Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Худяев С. И.** Численное исследование распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 6. С. 20-27.
 18. **Зельдович Я. Б.** Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984. С. 5, 231, 279.
 19. **Вольперт А. И.** О распространении волн, описываемых нелинейными параболическими уравнениями // И. Г. Петровский. Избранные труды. Дифференциальные уравнения. Теория вероятностей. М.: Наука, 1987. С. 333-358.
 20. **Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флёрв В. Н.** Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 14/IV 1997 г.
